

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭62-243634

⑤ Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和62年(1987)10月24日
C 08 L 23/08	KES	6609-4J	
C 08 J 3/24	CES	8115-4F	
C 08 K 5/14	CAF		
C 08 L 47/00	LKD	6770-4J	
// C 08 F 210/02 236/02			
審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)			

⑭ 発明の名称 超高分子量ポリエチレン架橋物

⑮ 特 願 昭61-87050

⑯ 出 願 昭61(1986)4月17日

⑰ 発明者 佐 野 章 川崎市中原区小杉町2-276  
 ⑰ 発明者 上 石 浩 史 横浜市戸塚区中田町1053-11  
 ⑰ 発明者 黒 石 哲 二 郎 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦駅前2-11-6  
 ⑰ 発明者 松 浦 一 雄 東京都大田区東雪谷2-22-18  
 ⑰ 出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号  
 ⑰ 代 理 人 弁理士 齊藤 武彦 外1名

## 明 細 書

## 1. [ 発明の名称 ]

超高分子量ポリエチレン架橋物

## 2. [ 特許請求の範囲 ]

少なくともMg、Tiおよび/またはVを含有する固体触媒成分と有機金属化合物とよりなる触媒によりエチレンと少なくとも1種のジエン化合物とを共重合させるに際し、重合時におけるジエン化合物/エチレンモル比が0.5以上でかつ固体触媒成分中のTiおよび/またはV/ジエン化合物モル比が $1.0 \times 10^{-2}$ 以上である条件下で共重合することによって得られた135℃デカリン中における溶解粘度が5 dL/g以上の共重合体を架橋させてなる超高分子量ポリエチレン架橋物。

## 3. [ 発明の詳細な説明 ]

## 産業上の利用分野

本発明は超高分子量ポリエチレンに関しさらに詳しくは耐熱性、耐腐蝕性および寸法安定性に優れた超高分子量ポリエチレン架橋物に関する。

## 従来の技術および発明が解決しようとする問題点

分子量が約100万以上と著しく高いいわゆる超高分子量ポリエチレンは耐腐蝕性、耐摩耗性に優れ、また自己潤滑性も有するなど特徴のあるエンジニアリングプラスチックとして、ホッパ、サイロ、各種歯車、ライニング材、スキー索張りなどの食品機械、土木機械、化学機械、農業、釣竿、スポーツ・レジャー分野など幅広い分野で使用されている。

また超高分子量ポリエチレンは汎用のポリエチレンに比べて遥かに分子量が高いため、高配向させることができれば今までになく高強度で高弾性の延伸物が得られる可能性があることから、その高配向化が種々検討されている。



しかしながら超高分子量ポリエチレンは融点が135℃～140℃と他のエンジニアリングプラスチックに比較して低くおのずと用途が限定されてくる。

耐熱性を向上させる方法としてポリマーの分子間を架橋することが一般的に行われており大きな効果を発揮している。架橋方法としては、(a)有機過酸化物を混合して加熱架橋する方法、(b)電子線を照射して架橋する方法等が一般的である。

重量平均分子量20万程度までの通常分子量のポリエチレンを有機過酸化物で架橋する場合は、ポリエチレンに有機過酸化物を溶解混合し、その後、目的の成形物への加工時に加熱架橋させる方法で行うが、超高分子量ポリエチレンの場合は、溶解時の溶液粘度がきわめて高いため有機過酸化物を溶解混合することは不可能である。有機過酸化物を混合する方法としては超高分子量ポリエチレンを溶解可分子量の共重合体を得る条件、または単にジエン化合物の割合を増加させるだけでは架橋性向上の効果のみられる0.1モル%以上の二重結合をポリマー中に導入することはできない。

#### 問題点を解決するための手段

以上のことから、本発明者らはこれらの問題を解決すべく鋭意検討した結果、エチレンとジエン化合物を特定の触媒と特定の重合条件下で共重合させて得られる分子中に二重結合を有する超高分子量ポリエチレンが架橋性にすぐれるという発見を見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は少なくともMg、Tiおよび/またはVを含有する固体触媒成分を有機金属化合物とよりなる触媒によりエチレンと少なくとも1種のジエン化合物とを共重合させるに際し、重合時におけるジエン化合物/エチレンモル比が0.5以上でかつ固体触媒成分中のTiおよび

能な有機触媒に溶解させその中に有機過酸化物を溶解させた後、触媒を除去する方法や、有機過酸化物を有機触媒に溶解させその中にポリマーを溶解させ有機触媒を除去する方法がとられるが、これらの方法では有機過酸化物を大量に使用しないかぎり効果的な架橋がおこなない。

一方電子線を照射して架橋する方法においては、超高分子量ポリエチレンに電子線を照射すると架橋が促進する反面、ポリエチレンの劣化も平行しておこり超高分子量ポリエチレン本来の特性がそこなわれやすく、できるだけ少ない照射量で架橋が達成できることが望ましい。

通常分子量のポリエチレンにおいて、エチレンとジエン化合物を分子量調節剤の $H_2$ の存在下で共重合を行い分子中に二重結合を導入し架橋性を上げることは知られているが、 $H_2$ の不存在下または低められた温度下で共重合を行う場合はジエン化合物の共重合性がきわめて悪く、通常分子/またはV/ジエン化合物モル比が $1.0 \times 10^{-5}$ 以上である条件下で共重合することによつて得られた135℃デカリン中における溶液粘度が5 dL/g以上の共重合体を架橋させてなる超高分子量ポリエチレン架橋物である。

#### 発明の効果

上記の所定条件を用いて得られる二重結合の含有量が0.1モル%以上の超高分子量ポリエチレンを用いることにより、有機過酸化物で架橋する場合は少量の有機過酸化物で効果的な架橋を行うことができ、また電子線で架橋する場合にも少ない照射量で効果的な架橋を行うことができ、分子切断による劣化を防止することができる。

本発明の超高分子量ポリエチレン架橋物は高い強度と高い弾性率を有すると同時に耐熱性、耐腐蝕性および寸法安定性に優れ、また架橋工程を経済的に行うことができる。

本発明の超高分子量ポリエチレン架橋物のより具体的な



製造方法を以下に述べる。

エチレンとジエン化合物とを水素濃度 0～約 10 モル%で、溶媒中または気相で重合させることにより、135℃デカリン中における極限粘度が 5 dl/g 以上、好ましくは 10 dl/g～30 dl/g の超高分子量ポリエチレンを製造する。極限粘度が 5 dl/g 未満のものは超高分子量ポリエチレン本来の耐摩耗性、機械的強度等が劣り好ましくない。

ジエン化合物としては 5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、プロベニルノルボルネンのごとき非共役多環式ジエン類、1,4-ペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ペンタジエン、1,4-ヘプタジエン、1,5-ヘプタジエン、1,6-ヘプタジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、3

はデカリン、テトラリン、デカン、灯油等高沸点の有機溶媒も挙げることができる。

本発明においてエチレンと少なくとも 1 種のジエン化合物とを共重合させ、架橋に効果的な超高分子量ポリエチレンを製造するためにはジエン化合物/エチレンモル比が 0.5 以上、好ましくは 1.0 以上が必要であり、かつ固体触媒成分中の Ti または V/ジエン化合物モル比が  $1.0 \times 10^{-3}$  以上、好ましくは  $2.0 \times 10^{-3}$  以上の条件の下で重合することが必要であり、この両条件の一方でも満足しない場合はポリエチレン中のジエン化合物含有率が少なくなり、所望の架橋効果が発現されない。

なお、上記モル比の算出にあたっては溶媒中での重合の場合は溶解したエチレンのモル量を用いる。

また、第 3 の重合成分としてエチレン以外の  $\alpha$ -オレフィンを使用してもさしつかえなく、この時の  $\alpha$ -オレフィ

-メチル-1,5-ヘキサジエンなどの非共役脂肪族ジエン類、1,3-ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエンなどの共役脂肪族ジエン類等があげられる。

この時使用する重合触媒としては少なくとも Mg、Ti および/または V を含有する固体触媒成分と有機金属化合物よりなるものであり（後述）、重合圧力は 0～70 kg/cm<sup>2</sup>・G、重合温度 0～90℃、好ましくは 20～80℃の溶媒中または気相で実施する。重合溶媒としてはチグラー型触媒に不活性な有機溶媒が用いられる。具体的にはブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素や、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などを挙げることができ、さらに得られる超高分子量ポリエチレンの成形加工の必要によつて

ンとしてはプロピレン、ブテン-1、4-メチル-ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1 など通常のチグラー型触媒によるエチレンの共重合に使用されるものを用いることができる。

次に、本発明の超高分子量ポリエチレンの製造に用いる触媒は、少なくとも Mg、Ti および/または V を含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物からなるものである。

ここに、該固体触媒成分は、マグネシウムを含む無機質固体化合物にチタン化合物を公知の方法により担持させたものである。

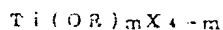
マグネシウムを含む無機質固体化合物は、金属マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化したマグネシウム、塩化マグネシウムなど、およびケイ素、アルミニウム、カルシウムから選択された金属とマグネシウム原



子とを含有する複塩、複含酸化物、炭酸塩、塩化物あるいは水酸化物など、さらにはこれらの無機質固体化合物を、水、アルコール、フェノール、ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル、ポリシロキサン、酸アミドなどの有機含酸素化合物；金属アルコキシド、金属のオキシ酸塩などの無機含酸素化合物；チオール、チオエーテルなどの有機含硫黄化合物；二硫化硫黄、三硫化硫黄、硫酸などの無機含硫黄化合物；ベンゼン、トルエン、キシレン、アントラセン、フェナンスレンなどの単環および多環の芳香族炭化水素化合物；塩素、塩化水素、金属塩化物、有機ハロゲン化物などのハロゲン含有化合物で処理または反応させたものである。

この無機質固体化合物に担持させるチタン化合物としては、チタンのハロゲン化物、アルコキシハロゲン化物、アルコキシド、ハロゲン化酸化物などであり、四価または三

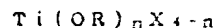
価のチタン化合物が好適である。また、三価のチタン化合物としては、四塩化チタン、四臭化チタン等の四ハロゲン化チタンを水素、アルミニウム、チタンあるいは周期律表Ⅰ～Ⅲ族金属の有機金属化合物により還元して得られる三価のチタン化合物；一般式



(ここで、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示し、mは $0 < m < 4$ である。)

である四価のハロゲン化アルコキシチタンを周期律表Ⅰ～Ⅲ族金属の有機金属化合物により還元して得られる三価のチタン化合物が挙げられる。これらのチタン化合物のうち、

価のチタン化合物が好適である。四価のチタン化合物としては、具体的には一般式



(ここで、Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、Xはハロゲン原子を示し、nは $0 \leq n \leq 4$ である。)

で示されるものが好ましく、四塩化チタン、四臭化チタン、四硫化チタン、モノメトキシトリクロロチタン、ジメトキシジクロロチタン、トリメトキシモノクロロチタン、テトラメトキシチタン、モノエトキシトリクロロチタン、ジエトキシジクロロチタン、トリエトキシモノクロロチタン、テトラエトキシチタン、モノイソプロポキシトリクロロチタン、ジイソプロポキシジクロロチタン、トリイソプロポキシモノクロロチタン、テトライソプロポキシチタン、モノノブトキシトリクロロチタン、ジノブトキシジクロロチタン、

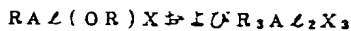
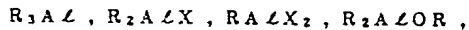
四価のチタン化合物が特に好ましい。また、バナジウム化合物としては、四塩化バナジウムのような四価のバナジウムの化合物、オキシ三塩化バナジウム、オルソアルキルバナデートのような五価のバナジウム化合物、三塩化バナジウムのような三価のバナジウムの化合物が挙げられる。具体的な固体触媒成分としては、特公昭51-3514号公報、特公昭50-23864号公報、特公昭51-152号公報、特公昭52-15111号公報、特開昭49-106581号公報、特公昭52-11710号公報、特公昭51-153号公報、特開昭56-95909号公報などに具体的に列示したものが挙げられる。

また、その他の固体触媒成分として、例えばグリニアル化合物とチタン化合物との反応生成物も使用でき、特公昭50-39470号公報、特公昭54-12953号公報、特公昭54-12954号公報、特開昭57-79009



号公報などに具体的に記載のものが挙げられ、その他に、特開昭56-47407号公報、特開昭57-187305号公報、特開昭58-21405号公報などに記載の任意に用いる有機カルボン酸エステルと共に無機酸化物が併用された固体触媒成分も使用できる。

本発明の有機アルミニウム化合物としては、一般式



(ここでRは炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基、Xはハロゲン原子を示し、Rは同一であつてもまた異なつていてもよい)

で表わされる化合物が好ましく、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムニトキシド、エチルアルミニウ

本発明に使用される有機過酸化物としては2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-1-ブチルパーオキシド、ジ(1-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジ(1-ブチルパーオキシ)ジイソブチルベンゼン、ジクミルパーオキシド、1-ブチルクミルパーオキシド、1-ブチルパーオキシベンゾエート、1,1-ビス(1-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、p-クロルベンゾイルパーオキシドなどが挙げられるが、特に2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサンが適している。

有機過酸化物を本発明の超高分子量ポリエチレンに混合する方法は特に限定されないが、有機過酸化物を溶解する有機溶媒に溶解させ、その中にパウダーを設置させ混合撹拌の後有機溶媒を除去する方法が好ましい。

ムセスキクロリド、およびこれらの混合物などが挙げられる。有機アルミニウム化合物の使用量は特に制限されないが、通常、チタン化合物に対して0.1~1000モル倍使用することができる。

以上の触媒系を用いて、本発明の超高分子量ポリエチレンを合成する。

本発明の重合反応に先立つて、 $\alpha$ -オレフィンと本発明の触媒系とを接触させた後重合反応を行なつてもよい。

本発明ではこのようにして合成された超高分子量ポリエチレンを用いることにより容易にかつ経済的に架橋させることができ、その架橋物はすぐれた特性を有することを見いだしたものである。

本発明に用いられる架橋方法は特に限定はされないが、特に有機過酸化物による架橋および放射線照射による架橋が適している。

使用する有機過酸化物の量は超高分子量ポリエチレンに対し、0.3~1wt%で十分である。

架橋時間および架橋温度は使用する有機過酸化物および超高分子量ポリエチレンの分子量によつて決定される。

一方、放射線架橋の場合に使用する放射線は特に限定されることはなく、アルファ線、ベータ線、ガンマ線、電子線等のいずれも使用できる。

照射量は通常のポリエチレンを架橋する場合に5~30Mradであるが、本発明の超高分子量ポリエチレンの場合には1~5Mradで十分である。

以下に具体的に実施例により本発明を詳述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

##### (a)固体触媒成分の製造

φ2インチ直径を有するステンレススチール製ボールが



25コ入った内容積400 mlのステンレススチール製ポットに市販の無水塩化マグネシウム10 g、シリコンテトラエトキシド3.3 gおよびオキシ塩化リン0.7 gを入れ窒素雰囲気下、室温で5時間ボールミリングを行ない、その後四塩化チタン2 gを加え、さらに16時間ボールミリングを行なった。ボールミリング後得られた固体触媒成分1 gには3.2 mmのチタンが含まれていた。

#### (b)重合

2 Lのステンレススチール製撹拌機付きオートクレーブを窒素置換しヘキサン1000 mlを入れ、トリエチルアルミニウム3.3ミリモルおよび前記固体触媒成分5.0 mmを加え、撹拌しながら70℃に昇温した。ヘキサンの蒸気圧で系は1.3 kg/cm<sup>2</sup>・Gになるが、ついで5-ビニル-2-ノルボルネン13.5 gをエチレンとともに送り込み、エチレンを全圧1.0 kg/cm<sup>2</sup>・Gになるまで送り込んで重合を

10分間予熱を行い200℃、圧力15.0 kg/cm<sup>2</sup>・Gで10分間溶融成型し30℃、圧力1.00 kg/cm<sup>2</sup>で10分間冷却してたて10 cm×横10 cm×厚さ0.3 mmのシートを得た。

得られたシートをN<sub>2</sub>下で0.5~2.0 Mradの電子線を照射して架橋させた。

異なる照射量で架橋されたフィルムについて各々ゲル分率を測定した。

ゲル分率は試料フィルムを約2 mm四方の大きさに切り、60メッシュのステンレス製金網で包み130℃のクロロベンゼン中で24時間抽出を行いその不溶分の割合からゲル分率を求めた。結果を第1図に示した。

第1図から明らかに本発明の共重合体は2 Mradという低い照射量で十分な架橋効果が得られている。

また耐熱性試験としてピカット軟化点測定装置を用いて250 g荷重下の変位を測定した。第2図に示すように本

開始し、オートクレーブの圧力を1.0 kg/cm<sup>2</sup>・Gに保持するようにして1時間重合を行なった。重合時における5-ビニル-2-ノルボルネン/エチレンモル比は1.2であり、固体触媒成分中のTi/5-ビニル-2-ノルボルネンモル比は3×10<sup>-5</sup>であった。

重合終了後重合体スラリーをビーカーに移し、ヘキサンと未反応の5-ビニル-2-ノルボルネンを減圧除去し、極限粘度1.49 dL/g (135℃、デカリン中)、密度0.930、かさ密度0.26の白色エチレン共重合体樹脂6.2 gを得た。

赤外分光法によればコポリマー中の5-ビニル-2-ノルボルネンの含量は0.18モル分であった。

#### (c)電子線架橋

得られた共重合体3 gを金型に充てんし30℃、圧力1.00 kg/cm<sup>2</sup>・Gで10分間予備成型した後200℃、

発明の共重合体に2 Mradの電子線で架橋させたものは、比較例1に比べて明らかに変位が少なく、また比較例1の重合体の2.0 Mradによる架橋物とほぼ同等の値であった。

#### (d)有機過酸化化物架橋

300 ccのビーカーにアセトン100 cc、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン0.08 gを加えて溶解させその中に本発明で得られた共重合体を1.0 g添加しよく分散させた。その後一昼夜風乾および60℃で1時間減圧乾燥することによりアセトンを完全に除去した。得られたポリマー3 gを金型に充てんし、30℃、圧力1.00 kg/cm<sup>2</sup>・Gで10分間予備成型した後、200℃で10分間予熱を行い200℃、圧力15.0 kg/cm<sup>2</sup>・Gで10分間架橋し30℃、圧力1.00 kg/cm<sup>2</sup>・Gで10分間冷却してたて10 cm×横10 cm×厚さ0.3 mmのシートを得た。得られたシートを用いて実施例1(c)と同様の



方法でゲル分率を測定したところ、ゲル分率は、72%であつた。

#### 比較例 1

2 L のステンレススチール製撹拌機付きオートクレープを窒素置換しヘキサン1000 ml を入れ、トリエチルアルミニウム1ミリモルおよび実施例1(a)で得られた固体触媒成分15 mg を加え、撹拌しながら70℃に昇温した。ヘキサンの蒸気圧で系は1.3 kg/cm<sup>2</sup>・G になるが、ついでエチレンを全圧10 kg/cm<sup>2</sup>・G になるまで送り込んで重合を開始し、オートクレープの圧力を10 kg/cm<sup>2</sup>・G に保持するようにして1時間重合を行つた。

重合終了後重合体スラリーをビーカーに移し、ヘキサンを減圧除去し、極限粘度19.7 dL/g (135℃、デカリン中)、密度0.940、かさ密度0.32の白色エチレン重合体樹脂110 g を得た。

触媒成分中の Ti / 5 - ビニル - 2 - ノルボルネンモル比は  $4.5 \times 10^{-5}$  であつた。

重合終了後重合体スラリーをビーカーに移し、ヘキサンと未反応の5 - ビニル - 2 - ノルボルネンを減圧除去し極限粘度18.2 dL/g (135℃、デカリン中)、密度0.937、かさ密度0.30の白色ポリエチレン共重合体65 g を得た。

赤外分光法によればコポリマー中の5 - ビニル - 2 - ノルボルネンの含量は0.038モル%であつた。

この樹脂を実施例1(c)と同様に電子線架橋を行つた。結果を第1図に示した。

#### 比較例 3

比較例2において5 - ビニル - 2 - ノルボルネンを135 g 使用することを除いては比較例2と同様の方法で重合を行つた。重合時における5 - ビニル - 2 - ノルボル

赤外分光法によればコポリマー中には二重結合は存在しなかつた。

この樹脂を実施例1(c)と同様に電子線架橋を行つた。結果を第1図に示した。

#### 比較例 2

2 L のステンレススチール製撹拌機付きオートクレープを窒素置換しヘキサン1000 ml を入れ、トリエチルアルミニウム1ミリモルおよび固体触媒1 mg を加え、撹拌しながら70℃に昇温した。ヘキサンの蒸気圧で系は1.3 kg/cm<sup>2</sup>・G になるが、ついで5 - ビニル - 2 - ノルボルネン27 g をエチレンとともに送りこみエチレンを全圧が10 kg/cm<sup>2</sup>・G になるまで送り込んで重合を開始した。以後全圧が10 kg/cm<sup>2</sup>・G になるようにエチレンを連続的に導入し、1時間重合を行なつた。重合時における5 - ビニル - ノルボルネン / エチレンモル比は0.24であり、固体

触媒成分中の Ti / 5 - ビニル - 2 - ノルボルネンモル比は0.9 ×  $10^{-5}$  であつた。

重合終了後重合体スラリーをビーカーに移しヘキサンと未反応の5 - ビニル - 2 - ノルボルネンを減圧除去し、極限粘度16.0 dL/g (135℃、デカリン中)、密度0.935、かさ密度0.25の白色ポリエチレン45 g を得た。

赤外分光法によればコポリマー中の5 - ビニル - 2 - ノルボルネンの含量は0.06モル%であつた。

この樹脂を実施例1(c)と同様に電子線架橋を行つた。結果を第1図に示した。

#### 実施例 2

実施例1(b)においてトリエチルアルミニウムを2.6ミリモル、固体触媒成分を40 mg 使用することを除いては実施



例1 (b)と同様の方法で重合を行つた。重合時における5 - ビニル - 2 - ノルボルネン/エチレンモル比は1.2であり、固体触媒成分中のTi/5 - ビニル - 2 - ノルボルネンモル比は $2.3 \times 10^{-5}$ であつた。

ポリマー収量は50 gであり、極限粘度は1.55 dL/g、(135℃、デカリン中)、密度は0.931、かさ密度は0.26であつた。

赤外分光法によればコポリマー中の5 - ビニル - 2 - ノルボルネンの含量は0.16モル%であつた。

この樹脂に実施例1 (c)と同様に2 Mradの電子線を照射したところゲル分率は65%であつた。

### 実施例3

#### (a) 固体触媒成分の製造

実施例1 (a)においてシリコンテトラエキシド3.3 gのかわりにボロントリエキシド1.9 gを使用することを除いては

ポリマー収量は35 gであり極限粘度は2.23 dL/g (135℃、デカリン中)、密度は0.932、かさ密度は0.24であつた。

赤外分光法によればコポリマー中の5 - ビニル - 2 - ノルボルネンの含量は0.11モル%であつた。

この樹脂に実施例1 (c)と同様に2 Mradの電子線を照射したところゲル分率は61%であつた。

### 実施例4～6

実施例1 (b)において、5 - ビニル - 2 - ノルボルネンのかわりに表1に示したモノマーを用いることを除いては実施例1 (b)と同様の方法で重合を行つた。また実施例1 (c)と同様の方法で電子線架橋を行いゲル分率を測定した。結果を表1に示した。

ては実施例1 (a)と同様の方法で触媒を製造した。得られた固体触媒成分1 gには3.5 mgのチタンが含まれていた。

#### (b) 重合

実施例1 (b)と同様のオートクレーブを使用し、ヘキサン1000 mlを入れ、ジエチルアルミニウムクロリド5 mmolおよび前記固体触媒成分50 mgを加え、攪拌しながら70℃に昇温した。ヘキサンの蒸気圧で1.3 kg/cm<sup>2</sup>・Gになるが、ついで5 - ビニル - 2 - ノルボルネン13.5 gをエチレンとともに張り込み、エチレンを全圧10 kg/cm<sup>2</sup>・Gになるまで張り込んで重合を開始した。以後全圧が10 kg/cm<sup>2</sup>・Gになるようにエチレンを連続的に導入し1時間重合を行なつた。重合時における5 - ビニル - 2 - ノルボルネン/エチレンモル比は1.2であり、固体触媒成分中のTi/5 - ビニル - 2 - ノルボルネンモル比は $3.3 \times 10^{-5}$ であつた。

表1

ゲル分率 (%)	モノマー含有量 (モル%)	かさ密度 (g/cc)	密度 (g/cc)	収量 (g)	モノマー	実施例
64	0.12	0.29	0.930	58	5 - エチリデン - 2 - ノルボルネン	4
67	0.16	0.31	0.931	50	1,4 - ヘキサジエン	5
60	0.14	0.33	0.929	47	ブタジエン	6



## 実施例7

実施例1(a)において四塩化チタン2.0gのかわりに  
 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  0.5gおよび四塩化チタン2.0gを使用  
 することを除いては実施例1(a)と同様の方法で触媒を製造  
 した。得られた固体触媒成分1gには7.6mgのバナジウム  
 および30.6mgのチタンが含まれていた。

## (b)重合

実施例1(b)と同様のオートクレープを使用し、ヘキサン  
 1000mlを入れ、トリエチルアルミニウム5ミリモルお  
 よび前記固体触媒成分70mgを加え、攪拌しながら70℃  
 に昇温した。ヘキサンの蒸気圧で系は1.3kg/cm・Gにな  
 るがついで5-ビニル-2-ノルボルネン15.5gをエチ  
 レンとともに張り込み、エチレンを全圧10kg/cm・Gに  
 なるまで張り込んで重合を開始し、オートクレープの圧力  
 を10kg/cm・Gに保持するようにして3時間重合を行つ

た。重合時における5-ビニル-2-ノルボルネン/エチ  
 レンモル比は1.3であり固体触媒成分中のTiおよびV/  
 5-ビニル-2-ノルボルネンモル比は4.2であつた。

ポリマー収量は12.6gであり、無限粘度は15.1dL/  
 g(135℃、デカリン中)、密度は0.932、かさ密度  
 は0.28であつた。

赤外分光法によればコポリマー中の5-ビニル-2-ノ  
 ルボルネンの含量は0.15モル%であつた。

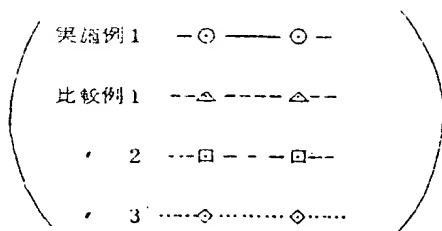
この樹脂に実施例1(c)と同様に2Mradの電子線を照射  
 したところゲル分率は58%であつた。

## 4. [図面の簡単な説明]

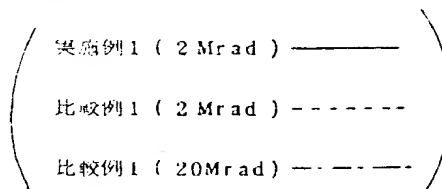
第1図は本発明の超高分子量ポリエチレン架橋物の電子  
 線照射量とゲル分率の関係を示す。

第2図は本発明の架橋物の温度と変位量の関係を示す。

第1図において



第2図において

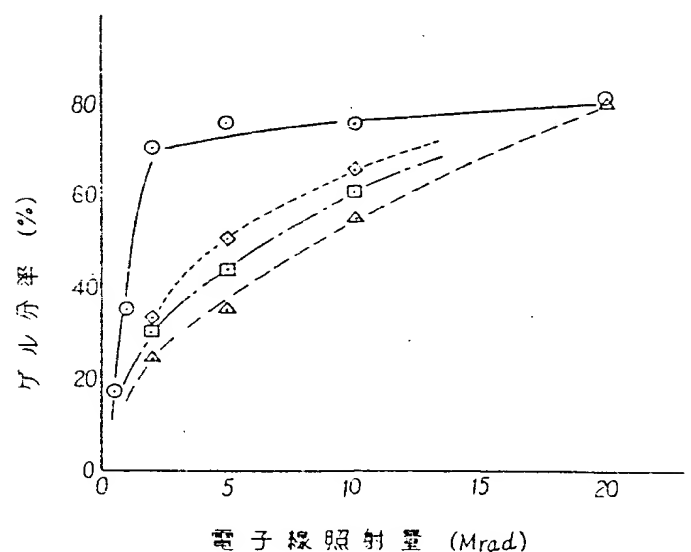


特許出願人 日本石油株式会社

代理人 弁理士 斉藤武彦

同 弁理士 川瀬良治

第1図





第2図

